#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 24 janvier 2002 (24.01.2002)

**PCT** 

(10) Numéro de publication internationale WO 02/05765 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/06, C08F 293/00
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02244

- (22) Date de dépôt international: 11 juillet 2001 (11.07.2001)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 00/09405 18 juillet 2000 (18.07.2000)
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR). MOUGIN, Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris (FR). DAUGA, Christophe [FR/FR]; 20, rue Henri Barbusse, F-92300 Levallois-Perret (FR).

- (74) Mandataire: BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A BLOCK COPOLYMER CONSISTING OF BLOCKS WITH DIFFER-ENT REFRACTIVE INDICES

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN COPOLYMERE SEQUENCE CONSTITUE DE SEQUENCES A INDICES DE REFRACTION DIFFERENTS

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least a block copolymer consisting of at least two polymer blocks, each of the polymer blocks having a refractive index more or less by at least 0.1 unit than the refractive index of the neighbouring polymer block(s). Said composition can be used for hairstyling.

(57) Abrégé: La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères, chacune des séquences polymères ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères voisines. Cette composition cosmétique peut être appliquée à la mise en forme des cheveux.



5765

# COMPOSITION COSMÉTIQUE CONTENANT UN COPOLYMÈRE SÉQUENCÉ CONSTITUÉ DE SÉQUENCES À INDICES DE RÉFRACTION DIFFÉRENTS

5

La présente invention est relative à une composition cosmétique comprenant au moins un copolymère séquencé aux propriétés optiques particulières et à son application dans le traitement des cheveux, en particulier leur mise en forme.

10

En cosmétique, on utilise notamment des produits de coiffage pour augmenter le volume de la coiffure, mettre en forme les cheveux et maintenir la coiffure. Les produits actuels n'altèrent pas ou peu la brillance de la chevelure, mais ne l'améliorent pas non plus.

15

La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'en utilisant des compositions comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, des copolymères séquencés aux propriétés optiques particulières, on pouvait améliorer la brillance de manière importante tout en conservant l'aspect naturel des cheveux.

20

Par ailleurs, on s'est également aperçu que l'utilisation de ces compositions permettait d'avoir au toucher une sensation de cheveux plus épais.

25

Un objet de l'invention est donc une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères, chacune des séquences polymères ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères voisines.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des cheveux.

30 cheveux.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de mise en forme des cheveux.

15

20

25 -

30

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

La composition cosmétique conforme à l'invention comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.

L'indice de réfraction est mesuré sur des échantillons, sous forme de films, d'un polymère constitué par le(s) monomère(s) d'une séquence. Ce film polymère est formé par enduction sur une plaquette de silicium et on effectue la mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie en modulation de phase sur un appareil de Jobin Yvon, Uvisel DH10. Les conditions de mesure sont les suivantes:

- angle d'incidence : 70 °
- diamètre du faisceau : 1 mm
- temps d'intégration : 200 ms.

L'appareil permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui a pu se former naturellement à l'air sur la plaquette de silicium, l'épaisseur du polymère et son indice de réfraction pour des longueurs d'onde de 248 à 827 nm, de préférence de 400 à 700 nm.

Chaque séquence du copolymère séquencé est donc caractérisée par un indice de réfraction. Si on désigne par  $n_A$  l'indice de réfraction d'une séquence A du copolymère séquencé et par  $n_B$  l'indice de réfraction de la séquence B adjacente du copolymère séquencé, ces deux indices doivent satisfaire à la condition suivante :

$$|n_A - n_B| \ge 0.1.$$

Le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé de l'invention est supérieur ou égal à 2, de préférence il est égal à 2 ou 3.

Les copolymères séquencés qui conviennent dans l'invention, sont synthétisés à partir des monomères notamment choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le

15 -

20

25

30

méthacrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique et ses demiesters, l'anhydride maleique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le chlorure diallyldiméthylammonium, de vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques tels que le méthyléther vinylique. les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, comme le méthanol, l'éthanol, le méthoxyéthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le 1 -butanol, le 2-méthyl-1-propanol, le 1-pentanol, le 2-pentanol, le 3-pentanol, le 2-méthyl-1butanol, le 1-méthyl-1-butanol, le 3-méthyl-1-butanol, le 1-méthyl-1pentanol, le 2-méthyl-1-pentanol, le 3-méthyl-1-pentanol, le t-butanol, le cyclohexanol, le néodécanol, le 2-éthyl-1-butanol, le 3-heptanol, l'alcool benzylique, le 2-octanol, le 6-méthyl-1-heptanol, le 2-éthyl-1-hexanol, le 3,5-diméthyl-1-hexanol, le 3,5,5-triméthyl-1-hexanol, le 1-décanol, le 1dodécanol, le 1-hexadécanol, le 1-octadécanol, et autres similaires, de préférence des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, les acrylates fluorés tels que le 2perfluorooctylacrylate d'éthyle ; le styrène ; un polystyrène ; l'acétate de vinyle; le chlorure de vinyle; le chlorure de vinylidène; le propionate de vinyle; l'alpha-méthylstyrène; le t-butylstyrène; le butadiène; le cyclohexadiène; l'éthylène; le propylène; le vinyltoluène; et leurs mélanges.

Les monomères ci-dessus peuvent être polymérisés par une quelconque technique de polymérisation connue de l'homme de métier, par exemple, par polymérisation radicalaire, anionique ou cationique, ou par polycondensation. On utilise de préférence une polymérisation radicalaire contrôlée. Cette technique récente est notamment décrite dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), et en particulier, *JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjasezwski et al. décrit la polymérisation radicalaire par transfert d'atome. Ces techniques permettent à présent de synthétiser par voie

10

15

20

25

30

4

radicalaire une très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permet ainsi un ajustement des propriétés physico-chimiques des polymères en fonction de l'application envisagée.

Le copolymère ainsi polymérisé, que l'on utilise de préférence dans la composition cosmétique de l'invention est un polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).

Les copolymères séquencés selon l'invention présentent une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol, et de préférence entre 20 000 et 200 000 g/mol.

La proportion de copolymère(s) séquencé(s) est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent un milieu cosmétiquement acceptable dans lequel le copolymère séquencé de l'invention peut être soluble ou dispersé. Ce milieu comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.

Par milieu et solvant cosmétiquement acceptables, on entend un milieu et un solvant compatibles avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les lèvres et toute autre zone du corps et du visage.

Les solvants organiques peuvent représenter de 0,5 à 90% du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer, par exemple, des mono-alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol; l'acétone; des polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy; des polyols tels que le propylèneglycol, le butylèneglycol, le glycérol, le sorbitol; les mono- ou di-alkyl-isosorbides dont les groupements alkyle comportent de 1 à 5

10

15

20

.25

30

atomes de carbone comme le diméthylisosorbide; les éthers de glycol comme l'éther monométhylique ou mono-éthylique de diéthylèneglycol et les éthers de propylèneglycol comme l'éther méthylique de dipropylèneglycol.

Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels que des dérivés de polypropylèneglycol (PPG) comme les esters de polypropylèneglycol et d'acide gras, les éthers de PPG et d'alcool gras, par exemple, l'oléate de PPG-36 et l'éther oléylique de PPG-23.

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures tels que l'hexane, l'heptane et l'octane; les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle, le malate de dioctyle.

La composition cosmétique selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les adjuvants classiques utilisés en cosmétique tels que, par exemple, les charges, les pigments, les colorants, les tensio-actifs, les filtres solaires, les cires naturelles ou synthétiques, les anti-oxydants, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les agents anti-chute des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les stabilisateurs de mousse, les agents propulseurs, les céramides, les vitamines ou provitamines, ou d'autres adjuvants cosmétiques bien connus.

L'homme de métier veillera à choisir le ou les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de l'invention ne soient pas altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées et connues de l'homme de métier, notamment sous forme de solutions du type lotions ou sérums ; sous forme de gels aqueux ou hydroalcooliques ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaisse telle que des laits et des crèmes plus ou moins onctueuses. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

15

20

30

Les compositions selon l'invention sont de préférence utilisées comme produits capillaires, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Elles peuvent en outre donner des effets temporaires de coloration aux cheveux, ou bien assurer la protection des cheveux contre les effets des radiations UV, tout en apportant des propriétés de maintien ou de fixation des cheveux.

Les compositions capillaires, selon l'invention, sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mises en pli, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que des laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Le procédé de traitement selon l'invention consiste à appliquer la composition sur les cheveux rincés ou non, de préférence sous la forme d'un spray, soit à l'aide d'un flacon pompe, soit à l'aide d'un aérosol.

Selon un mode de réalisation de cette invention, les compositions sont de préférence utilisées en mode non rincé.

Le procédé de mise en forme des cheveux selon l'invention consiste à pulvériser sur l'ensemble de la chevelure une composition selon l'invention, à laisser agir et sécher la composition. Les cheveux peuvent être alors mis dans la forme souhaitée, soit avant l'application, soit immédiatement après.

Le temps de séchage peut être variable et est fonction de la nature de la composition.

Les cheveux, après peignage, présentent une brillance accrue et une qualité de toucher très agréable.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention sans présenter un caractère limitatif.

# EXEMPLE 1

## Composition 1

5

On prépare le polymère diséquencé polystyrène/poly(2perfluorooctylacrylate d'éthyle) à partir des réactifs suivants :

- monomère 2: 2-perfluorooctylacrylate d'éthyle

(Tg = 40 °C)

50 g

- amorceur: 2-bromoisobutyrate d'éthyle

10 (EtOCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (M = 195 g/mol)

0,195 g

- CuBr (M = 143,5 g/mol)

(quantité correspondant à 1x10<sup>-3</sup> mole)

0,1425 g

Ligand: bipyridine (M = 156 g/mol)
 (quantité correspondant à 2x10<sup>-3</sup> mole)

0.3125 g

Les indices de réfraction, tels que mesurés selon la méthode indiquée ci-dessus, du polystyrène et du poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle) valent respectivement 1,59 et 1,35. La différence entre les deux indices de réfraction est bien supérieure à 0,1.

# 20 <u>Première étape</u>: préparation du polystyrène

Les monomères sont distillés au préalable.

Dans un réacteur hermétique et comportant une arrivée d'azote, on mélange l'amorceur, le complexe de cuivre et le ligand, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe sous azote à 120 °C, puis on laisse réagir à 120 °C pendant 4 heures en coupant l'arrivée d'azote.

<u>Deuxième étape</u>: formation de la deuxième séquence à l'extrémité du polystyrène

On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir pendant 4 heures à 120 °C.

Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel. On obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On fait passer la solution de polymère sur de l'alumine

neutre et on fait précipiter la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) avec un rapport polymère/précipitant de 1/5.

On obtient 96 g de polymère se présentant sous la forme de produit visqueux, ce qui correspond à un rendement de 96 %.

On caractérise le produit par chromatographie par perméation de gel (CPG) dans du tétrahydrofurane (THF), avec un équivalent de polystyrène linéaire. La détection se fait par diffusion de lumière. Le copolymère séquencé présente une masse molaire moyenne en poids de 115 000 g/mol et l'indice de polydispersité est égal à 1,6.

Le copolymère ainsi obtenu est soluble dans l'acétate d'éthyle et on prépare la composition 1 en introduisant dans l'acétate d'éthyle 5 % en poids du copolymère séquencé obtenu, par rapport au poids total de la composition.

On applique la composition 1 à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtains européens naturels.

On laisse sécher les cheveux à l'air libre et on note, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée.

Les cheveux sont doux et présentent du corps au toucher.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

# EXEMPLE COMPARATIF 1

25

30

5

10

15

#### Composition A

On utilise le polymère séquencé polystyrène/poly(éthylène/butylène) disponible auprès de la société SHELL sous la dénomination commerciale KRATON G1701. Ce copolymère présente 37 % de styrène et 63 % d'éthylène/butylène.

Le polystyrène présente un indice de réfraction de 1,59 tandis que le poly(éthylène/butylène) présente un indice de réfraction de 1,5.

La composition A est préparée par introduction de 5 % en poids du polymère dans l'acétate d'éthyle, par rapport au poids total de la composition.

On applique la composition A à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtains européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

10

5

### **EXEMPLE COMPARATIF 2**

# Composition B

On prépare la composition B à partir des composants suivants :

Silicone phénylée(DOW CORNING 556 fluid cosmetic)Alcool

0.1 %

.

qsp

100 %

On applique ensuite cette composition à raison de 1 g pour une 20 mèche de 2,5 g de cheveux châtains européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

Un jury de 10 personnes note les caractéristiques cosmétiques des mèches traitées et non-traitées :

- qualité du toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvaise, 5 = très bonne),
- douceur (de 0 à 5, 0 = très rêche, 5 = très bonne),
- propreté des doigts après toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvais, 5 = très propre),
- obrillance (de 0 à 5, 0 = terne, 5 = très brillant),
  - aspect de la brillance (de 0 à 5, 0 = aspect sale, 5 = aspect parfaitement naturel).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Mèches	Qualité du toucher	Douceur	Propreté des doigts	Brillance	Aspect de la brillance
traitées par la composition 1	4,25	3,5	4,25	4,5	4,0
traitées par la composition A	2,25	1,75	2,0	3,5	3,0
traitées par la composition B	1,25	2,25	1,75	4,0	0,75
non-traitées	4	3,25	5	2,75	. 4

D'après les résultats indiqués dans le tableau 1, les mèches traitées par la composition 1 présentent des caractéristiques cosmétiques nettement meilleures que celles des mèches traitées par les compositions A et B.

10

En particulier, pour les mèches traitées par la composition B, les cheveux collent les uns aux autres. On peut les séparer par un coup de peigne, mais l'effet collant des cheveux réapparaît très vite, donnant un aspect sale aux cheveux.

15

Par contre, les cheveux traités par la composition 1 ne présentent pas du tout ce phénomène. Les cheveux n'ont aucune tendance à se coller les uns aux autres. Nous notons également pour la composition 1, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée: Les cheveux traités par la composition 1 sont également doux et présentent du corps au toucher.

10

15

20

25

30

# REVENDICATIONS

- 1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.
- 2. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est supérieur ou égal à 2.
  - 3. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est égal à 2 ou 3.
  - 4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les séquences sont préparées à partir des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le méthacrylamide, le N-tbutylacrylamide, l'acide maléique et ses demi-esters, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides et amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, les acrylates fluorés, le styrène, un polystyrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le propionate de vinyle, l'alpha-méthylstyrène, le tbutylstyrène, le butadiène, le cyclohexadiène, l'éthylène, le propylène, le vinyltoluène, et leurs mélanges.

10

15

20

25

30

- 5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce ledit copolymère séquencé est un copolymère polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).
- 6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol.
- 7. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol.
- 8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de copolymère séquencé est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.
- 9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est soluble ou dispersé dans le milieu cosmétiquement acceptable.
- 10. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit milieu cosmétiquement acceptable comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.
- 11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée en ce que les solvants organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.
- 12. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques hydrophiles sont choisis parmi les alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, l'acétone, les polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy, les polyols, les mono- ou di-alkylisosorbides dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone, et les éthers de glycol.

- 13. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques amphiphiles sont choisis parmi les dérivés de polypropylèneglycol (PPG) comme les esters de polypropylèneglycol et d'acide gras, et les éthers de PPG et d'alcool gras.
- 14. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques lipophiles sont choisis parmi les hydrocarbures, les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques.
- 15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit capillaire.
  - 16. Composition cosmétique selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle permet la mise en forme des cheveux et le maintien de la coiffure.
  - 17. Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce que l'on leur applique au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 18. Procédé de mise en forme des cheveux, caractérisé en ce que l'on pulvérise sur les cheveux au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, et après avoir laissé agir et sécher, on met les cheveux dans la forme souhaitée.
  - 19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comme produit de coiffage.

15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02244

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/06 C08F293/00		
According to	o international Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED		<u></u>
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A61K - C08F$	on symbols)	
Documental	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the	fields searched
Electronic d	ala base consulted during the International search (name of data ba	se and, where practical, search terr	ns used)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	<b>1</b> .	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 840 291 A (TSUBAKIHARA MISAC 24 November 1998 (1998–11–24) claims 1–5	) ET AL)	1-3
Χ	FR 2 743 297 A (OREAL) 11 July 1997 (1997-07-11) claims 1-43		1-3
X	EP 0 916 689 A (WITCO CORP) 19 May 1999 (1999-05-19) claims 1-10		1-3
	ann ang pilo tilinatib		
			'
-			
		•	
	·		
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members at	re listed in annex.
° Special ca	tegories of cited documents:	"T" later document published after or priority date and not in cont	the International filing date
	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	cited to understand the princip	
"E" earlier of filling d	locument but published on or after the international ate	<ul> <li>X° document of particular relevant cannot be considered novel o</li> </ul>	ce; the claimed invention r cannot be considered to
which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	"Y" document of particular relevant	
*O* docume	n or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with or	ve an inventive step when the ne or more other such docu-
other r "P" docume later th	neans int published prior to the international filing date but ian the priority date claimed	ments, such combination being in the art.  *&* document member of the same	g obvious to a person skilled  patent family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the internat	onal search report
3	1 October 2001	08/11/2001	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Pateni Office, P.B. 5818 Patenilaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (-31-70) 340-2140 Tv. 31 651 epo pl		
	Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Stienon, P	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 01/02244

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5840291	A	24-11-1998	CN	1158720 A	10-09-1997
			EΡ	0766957 A1	09-04-1997
			JP	9157339 A	17-06-1997
			KR	239195 B1	01-02-2000
FR 2743297	A	11-07-1997	FR	2743297 A1	11-07-1997
			CA	2213995 A1	17-07-1997
			DE	69602431 D1	17-06-1999
•			DE	69602431 T2	09-09-1999
			EP	0814764 A1	07-01-1998
			ES	2134022 T3	16-09-1999
			WO	9725021 A1	17-07-1997
•			JP	2974419 B2	10-11-1999
·			JP	10509742 T	22-09-1998
EP 0916689	A	19-05-1999	BR	9815301 A	24-10-2000
•			EP	0916689 A1	19-05-1999
			SG	66501 A1	21-03-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 01/02244

			•
A. CLASSE CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE A61K7/06 C08F293/00		
Selon la cla	assification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	cation nationale et la CIB	
B. DOMAII	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documenta	tion minimale consultée (système de classification suivi des symboles	de classement)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
CIB 7	A61K C08F	·	
Documenta	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ı ces documents relèvent des domaines s	sur lesquels a porté la recherche
Base de do	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (	nom de la base de données, et si réalisal	ole termes de recherche utilisée)
1		nom do la baco do domicios, or a rounce.	or termos de reconcrene danses,
FLO-TU	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
	•		
		<del>.</del>	
	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées
<del></del>			
Х	US 5 840 291 A (TSUBAKIHARA MISAO	ET AL)	1-3
	24 novembre 1998 (1998-11-24)		
l	revendications 1-5		
_			
X	FR 2 743 297 A (OREAL)		1-3
	11 juillet 1997 (1997-07-11)		
	revendications 1-43		
,			
Х	EP 0 916 689 A (WITCO CORP)		1-3
	19 mai 1999 (1999-05-19)		
	revendications 1-10		
			,
,			
	<u>'</u>	_	
		-	
	·		
	<u>·                                      </u>		<u> </u>
Voir	la suile du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de bro	evets sont indiqués en annexe
° Catégorles	s spéciales de documents cités:		
*A* docume	ent définissant l'état général de la technique, non	<ul> <li>document ultérieur publié après la date date de priorité et n'appartenenant pa</li> </ul>	as à l'état de la
i consid	iéré comme particulièrement pertinent	technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'i	omprendre le principe Invention
	ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international ès cette date	(° document particulièrement pertinent; l'	inven tion revendiquée ne peut
*L* docume	ent pouvant jeter un doute sur une revendication de	être considérée comme nouvelle ou c inventive par rapport au document co	comme impliquant une activité insideré isolément
	o où cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	document particulièrement pertinent; l' ne peut être considérée comme impli	Invention revendiquée
*O* docume	ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à	lorsque le document est associé à un	ou plusieurs autres
	roosition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	documents de même nature, cette co pour une personne du métier	mbinaison étant évidente
postér	ieurement à la date de priorité revendiquée	k' document qui fait partie de la même fa	mille de brevets
Date à laque	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	de recherche internationale
3	1 octobre 2001	08/11/2001	
Nometed	and particle de Padministration about - de la sephanda international		·
Nom et adre	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé	•
	NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Stienon, P	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No PCT/FR 01/02244

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5840291		24-11-1998	CN	1158720 A	10-09-1997
·		•	EΡ	0766957 A1	09-04-1997
		•	JP	9157339 A	17-06-1997
		,	KR	239195 B1	01-02-2000
FR 2743297	. A	11-07-1997	FR	2743297 A1	11-07-1997
ų.			CA	2213995 A1	17-07-1997
			DE	69602431 D1	17-06-1999
			DE	69602431 T2	09-09-1999
			EP	0814764 A1	07-01-1998
			ES	2134022 T3	16-09-1999
	-		WO	9725021 A1	17-07-1997
	•		JP	2974419 B2	10-11-1999
			JP	10509742 T	22-09-1998
EP 0916689	Α.	19-05-1999	BR	9815301 A	24-10-2000
			EP	0916689 A1	19-05-1999
•			SG	66501 A1	21-03-2000